

HOLLOW POLYESTER MOLDING HAVING EXCELLENT GAS BARRIER PROPERTIES

Patent number: JP58160344
Publication date: 1983-09-22
Inventor: AKASHI TATSU
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: *C08L67/00; B29C49/00; B29C49/02; B29C49/08; B29C65/00; C08L67/02; C08L77/00; C08L77/06; B29K67/00; B29K77/00; B29L22/00; C08L67/00; B29C49/00; B29C49/02; B29C49/08; B29C65/00; C08L77/00; (IPC1-7): B29D23/03; C08L67/02*
- european:
Application number: JP19820043429 19820317
Priority number(s): JP19820043429 19820317

Report a data error here

Abstract of JP58160344

PURPOSE: To provide a hollow polyester molding having excellent gas barrier properties, by mixing a thermoplastic polyester resin with an m-xylylene group- contg. polyamide resin. **CONSTITUTION:** A hollow molded article consists of a thermoplastic polyester resin, whose main repeating unit is ethylene terephthalate, and contains 1- 100pts.wt. m-xylylene group-contg. polyamide resin such as poly-m-xylyleneadipamide homopolymer or an m-xylylene/p-xylylene adipamide copolymer per 100pts.wt. polyester resin. By incorporating the polyamide resin, the hollow molded article having remarkably improved oxygen gas barrier properties can be obrg. without deteriorating innerent mechanical properties of the thermoplastic polyester resin.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-160344

⑬ Int. Cl.³

C 08 L 67/02

// B 29 D 23/03

(C 08 L 67/02

77/00)

識別記号

庁内整理番号

6911-4 J

7639-4 F

—

7142-4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)9月22日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ ガスバリアー性の優れたポリエステル中空成形体

⑯ 発 明 者 明石達

大津市堅田2丁目1番A-103

⑰ 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

⑱ 特 願 昭57-43429

⑲ 出 願 昭57(1982)3月17日

明 細 書

1 発明の名称

ガスバリアー性の優れたポリエステル中空成形体

2 特許請求の範囲

1 主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル樹脂からなる中空成形体であつて、該ポリエステル樹脂 100 重量部当りメネキシレン基含有ポリアミド樹脂 1 ~ 100 重量部を含有してなることを特徴とするガスバリアー性の優れたポリエステル中空成形体。

2 中空成形体が胴部肉薄部分において少くとも一方向に配向していることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載のガスバリアー性の優れたポリエステル中空成形体。

3 発明の詳細な説明

本発明はガスバリアー性に優れたポリエステル中空成形体に関する。さらに詳しくは熱可塑性ポ

リ樹脂との混合からなるガスバリアー性に優れた中空成形体に関するものである。

従来からポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂は、その素材の優れた力学的性質、ガスバリアー性、耐薬品性、保香性、衛生性などに着目されて各種の容器、フィルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年ブロー成形技術と二軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや缶といった中空容器としての利用も目覚ましいものがある。

然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる二軸延伸した容器とて、万全の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物がガスバリアー性を要求する食品の容器としてはその性能に対するガスバリアー性の不足から不適当であつた。

本発明者は、熱可塑性ポリエステル樹脂がもつ優れた力学的性質を何ら損なわず、また実用的適

べく鋭意研究を重ね、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂の添加により問題点の解決を見出し、本発明に至った。すなわち、本発明はエチレンテレフタレートを含む繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる中空成形体であつて、該ポリエステル樹脂100重量部当り、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂1～100重量部を含有してなることを特徴とするガスバリア性の優れたポリエステル中空成形体である。

本発明でいうエチレンテレフタレートを含む繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のグリコール成分としてブ

- 3 -

レンジアミンと、炭素数が6～10個の α,ω -脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少くとも90モル%含有した重合体が挙げられる。

これらの重合体の例としてはポリメタキシリレンアジバミド、ポリメタキシリレンセババミド、ポリメタキシリレンスベラミド等のような単独重合体、およびメタキシリレン/パラキシリレンアジバミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアセラミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環式ジアミン、パラ-ビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、8-カプロラクタムのようなラクタム、 γ -アミノヘプタン酸のような α -アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のよ

ロビレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンまたはオキシ酸としてp-オキシ安息香酸、p-ヒドロエトキシ安息香酸等を含有するポリエステル樹脂が例示される。また4種以上のポリエステルのブレンドによりエチレンテレフタレートが上記範囲となるブレンドでもよい。

本発明の熱可塑性ポリエステルの固有粘度は0.55以上の値であり、更に好ましくは0.65～1.4である。固有粘度が0.55未満では、容器の前駆成形体であるバリソンを透明な非晶質状態で得ることが困難であるばかりでなく、機械的強度も不十分である。

また、本発明に使用されるメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂は、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の80%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリ

- 4 -

重合体等が挙げられる。上記の共重合体においてパラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して80%以下であり、またキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鎖中において少くとも90モル%以上である。

メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(以下B樹脂と略記)自体本来は非晶状態では無いため、相対粘度が通常1.5以上であることが必要であり、好ましくは2.0～4.0である。

従来ガスバリア性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物はそれ自体が結晶性樹脂であるため、熱可塑性ポリエステル樹脂に添加すると延伸ブロー成形性が損われるほか、得られた中空成形体はパール状に失透し実用上透明容器としての機能を有しないし、期待したガスバリア性も得ることが困難である。

また、スチレン-アクリロニトリル共重合体を添加した場合は、そのガラス転移温度(T_g)が

は充分延ばされないという欠点を有している。更に非晶性樹脂であつて延伸を施しても配向結晶化を誘起しないため、残存延伸応力により容弱が変形するという欠点も有している。

これらの樹脂に対しSM樹脂自体本来は結晶性樹脂であるが比較的T_gが高いため、溶融状態からの急冷処理により非晶化されやすく、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部当り、SM樹脂100重量部以内、好ましくは50重量部以内の添加では実用性を損なわない透明性を与えると共にそのT_gが熱可塑性ポリエステル樹脂のT_gとほぼ等しいことから延伸による配向結晶化が充分に誘起され、耐疲労ガスバリアー性樹脂と異なつて熱可塑性ポリエステル樹脂のもつ優れた力学的性質を何ら損なわず、かつ酸素ガス透過性を著しく向上させた中空成形体となる。SM樹脂の特に好ましい配合量はポリエステル樹脂100重量部当り5〜60重量部である。

本発明のガスバリアー性中空成形体を得る方法としては所望濃度の熱可塑性ポリエステル樹脂と

- 7 -

SM樹脂をドライブレンドし、直接中空成形機で成形する方法や、所望濃度の熱可塑性ポリエステル樹脂とSM樹脂を押出機中で溶融混練して混合組成物ペレットを作り該ペレットを中空成形機で成形する方法等が例示される。

また熱可塑性ポリエステル樹脂とSM樹脂の層状成形物を粉碎機で中空成形機に供給可能な状態に粉碎し、中空成形機で成形する方法も可能である。

中空成形機による成形に関しては、従来のポリエステル樹脂の中空成形と何等異なることなく行なうことができる。例えば一般にダイレクトブローと呼ばれる押出吹込成形やインフレーションブローと呼ばれる成形で、パリソンを射出成形後充分に冷却しないうちに、^{圧入}成縮気体により吹込成形する方法や、さらに二軸延伸ブロー成形と呼ばれる成形で射出成形または押出成形により有底開口のパリソンを作製後、延伸ブロー装置でパリソンを延伸伸縮、例えば70〜150℃に調温し延伸ロードによる軸方向の延伸と圧縮気体による周方向の延

- 8 -

伸を同時または逐次に行つて吹込成形する方法等が使用できる。

延伸により胴部肉厚部分は少くとも一方向に配向された中空成形体を得られる。

延伸倍率としては面積倍率（軸方向の延伸倍率×周方向の延伸倍率）で5倍以上が好ましく、更に好ましくは15倍が特に好ましい。最終成形胴部の肉厚は延伸前の肉厚の1.5〜2.5倍、好ましくは1.5〜2.0倍、特に好ましくは1.5〜1.8倍である。

また、上記混合樹脂から成る延伸状のシートを押出成形した後、溶接により成形した中空成形体や、混合樹脂から押出または射出成形によつて成形されたパイプを場合により延伸配向させて得られる筒体に蓋を一体化したプラスチック瓶であつてもよい。

本発明による中空成形体は必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化劣化防止剤、抗菌剤、滑剤、殺菌剤、上記以外の熱可塑性樹脂等を本発明の目的を損わない範囲内で含有することができる。

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

に示す。

(1) ポリエステル樹脂の固有粘度(η)：フェノール/アトラクロロエタン=8/4（重量比）混合溶媒を用いて30℃で測定した。

(2) ポリアミド樹脂のη_{sp}/c：樹脂1gを50重量部硫酸100ccに溶解、30℃で測定した相対粘度。

(3) 透明度及びヘーズ：東洋精機社製ヘーズメーター8を使用し、JIS-K6714に準じ次式より算出した。

$$\text{透明度} = T_2 / T_1 \times 100 (\%)$$

$$\text{ヘーズ} = \frac{T_1 - T_2 (T_2 / T_1)}{T_1} \times 100 (\%)$$

T₁：入射光量

T₂：全光線透過量

T₃：設置による散乱光量

T₄：装置とサンプルによる散乱光量

(4) 酸素透過量：米國 MODERN CONTROLS 社製酸素透過量測定器 OK-TRAN 100 により、1000

定した。

(ϕ / 容器 1 本、 84 hr 、 atm)

- (5) 引張特性：市 1.0 mm のたんざく状膜片を用いて東洋ボールドワイン社製テンシロンにより、チャック間 5.0 mm、引張速度 0.0 mm/min の条件下で、降伏強度、破断伸び度を測定した(8.5%)。

実施例 1 ～ 5 および比較例

ポリエステル樹脂として $\eta_{\text{sp}} = 0.78$ のポリエタレンテレフタレート (PET と略称) を使用し、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂として $\eta_{\text{sp}} = 2.2$ のポリメタキシリレンアジバミド (PM 樹脂と略称) を使用し、外径 25 mm、長さ 180 mm、肉厚 4 mm の有底バリソンを各機製作所製 $\phi 100$ 射出成形機で表 1 に示す成形条件で成形した。

このバリソンを自動用紙製紙機についてバリソン嵌合部にバリソン開口端を嵌装し、遠赤外線ヒーターを有するオープン中で回転させながらバリソンの表面温度が 110°C になるまで加熱した。このあとバリソンを吹込金型内に移送し延伸ロッドの

移動速度 2.2 cm/sec 、圧縮気体圧 2.0 kg/cm^2 の条件下で吹込成形し、全長 865 mm 、胴部の外径 80 mm 、内容積 3000 cc のビールびん形状の中空容器を得た。これらの容器の性能を表 2 に示す。

表 2

	実施例 1, 2 比較例	実施例 3	実施例 4, 5
シリンダー長さ(mm) (ホッパー側より)	850×285×285	850×385×285	250×285×285
射出圧力(kg/cm ²) (ゲージ圧)	27	28	30
金型温度(°C)	15	16	15
射出時間(秒)	15	10	10
冷却時間(秒)	12	10	17

表 2

	PET樹脂 筒型部	PM樹脂 重量部	射出圧力 kg/cm ²	射出速度 mm/sec	延伸率 %	破断伸び %	破断強度 kg/cm ²
例 1	95	5	1002	77	19	0.54	
例 2	90	10	1108	70	20	0.25	
例 3	80	20	1125	63	40	0.20	
例 4	70	30	1109	56	47	0.17	
例 5	50	50	1101	46	61	0.11	
比較例	100	0	1106	90	8.8	0.55	

本実施例により得られた容器は比較例に示す従来のポリエタレンテレフタレート容器に比べ実用的透明度を損なわず、力学的性質の何れも犠牲なく、融解ガス遮断性を著しく向上させたものであることがわかる。得られた容器は所望により更に耐水性耐摩損傷性コーティングを施してもよい。

特許出願人 東洋紡績株式会社